



TITLE:

Controlled radical polymerization in designed porous materials(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Mochizuki, Shuto

CITATION:

Mochizuki, Shuto. Controlled radical polymerization in designed porous materials. 京都大学, 2019, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2019-03-25

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k21797>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により要旨は2019-04-01に公開

京都大学	博士（工学）	氏名	望月 秀人
論文題目	Controlled radical polymerization in designed porous materials (デザイン性ナノ空間材料を用いた制御ラジカル重合)		
(論文内容の要旨)			
<p>本博士論文は、多孔性金属錯体及び多孔性有機ケージが有するデザイン性ナノ空間を用いた、ビニルモノマーのラジカル重合制御についての研究をまとめたものである。</p> <p>ラジカル重合は高活性の中性ラジカルを成長種とする官能基許容性に優れた重合法であり、ビニル高分子を合成するために工業的にも広く用いられている。しかしながらその高い反応性のために成長反応の制御が難しく、生成高分子中の一次構造や高次構造の精密な制御が困難である。そこで従来の溶液系での重合とは全く異なるアイデアに基づく制御重合系の開発が求められている。一方、極性反応を主要な生体高分子構築メカニズムとする生体系は、酵素等が有するナノ空間を利用することで配列制御から高次構造形成に至る複雑な重合制御を達成している。このナノ空間を利用する重合制御システムを人工的に再現することが究極の精密ラジカル重合システムの構築に繋がるのではないかと考えられる。</p> <p>多孔性金属錯体(MOF/PCP)は金属イオンと架橋性有機配位子の自己集積反応によって構築される結晶性の多孔性材料であり、その構成要素を適切に選択することで細孔のサイズ・形状・表面環境・次元性等を精密に設計できる。また無限構造を有する MOF とは対照的に、ケージ状有機化合物が集積した多孔性有機ケージはそのパッキング構造及び細孔特性を外部からの刺激に応じて動的に変化させる。本博士論文では、これらの多孔性物質群が有するナノ空間を高度に設計し、ラジカル重合の反応場として用いることでモノマーの反応性、ひいては生成高分子の構造を精密に制御可能であることを示す。特に MOF の周期構造を高分子のモノマー配列に転写する手法は、ホストのナノ空間情報を巨大分子である高分子にさえ転写できることを示した例として基礎学問的にも興味深く、新たな合成指針を与えるものとして期待される。</p> <p>本論文は序章と本編五章から構成される。第一章では、MOF の一次元ナノ細孔を用いた非重合性ブタジエンモノマーの高収率ラジカル重合、及び細孔環境設計に基づく生成高分子の微細構造制御について述べる。第二章、三章では、MOF が本質的に有する構造周期性を利用したモノマー配列制御ラジカル重合について述べる。第四章では、重合に用いる MOF 細孔を二次元状に設計することで、二次元状ネットワーク構造を有するビニル高分子超薄膜体の合成に成功したことを示す。第五章では、動的にパッキング構造を変化させる多孔性有機ケージを用いたラジカル重合制御について述べる。以下にその概要を示す。</p> <p>第一章では、MOF の一次元細孔を用いた 2,3-dimethyl-1,3-butadiene (DMB)の制御ラジカル重合を行った。DMB は非ラジカル重合性のブタジエンモノマーであり、溶液またはバルク重合においては停止反応が支配的に生じるため高分子量体は得られない。これに対し、MOF の細孔中では成長ラジカルが保護され停止反応が抑制されることで、高重合率化及び生成物の高分子量化が達成された。さらに細孔のサイズ・表面環境をチューニングすることで生成高分子の立体規則性制御に成功した。</p> <p>第二章と第三章では、MOF の一次元細孔を用いたモノマー配列制御ラジカル共重合に取り組んだ。モノマー配列制御は生体高分子では容易に行われている一方、合成高</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	望月 秀人
<p>分子ではその制御は極めて困難である。そこで MOF が周期骨格構造を有している点に着目し、これを共重合のテンプレートにすることで、合成高分子のモノマー配列の精密制御を目指した。まず第二章では、不飽和金属サイトを一次元細孔内に周期的に有する MOF を選択し、その不飽和サイト上に配位結合を介してモノマー(メタクリル酸メチル: MMA)を固定した。このモノマーを非配位性モノマー(スチレン)とラジカル共重合させたところ MMA の反応性が飛躍的に上昇し、共重合体の組成を制御することに成功した。しかし MMA の配位が弱く不完全な固定であったため、配列制御重合を実現することは出来なかった。そこで続く第三章では、配位結合ではなく共有結合を介してモノマーを不可逆的に MOF の周期骨格上に固定した。スチレン誘導体(S)と銅イオンを自己集合させ、スチレン部位が MOF の一次元細孔内に周期配列化したテンプレートを作製した。この細孔にゲストとしてアクリロニトリル(A)を導入し、A と S のラジカル共重合を行ったところ $A:S=3.0:1.0$ である共重合体を得られた。配列解析を行った結果、AAAS という周期シークエンスを有することが明らかとなり、これは理論計算に基づく反応解析からも支持された。またメチルビニルケトンゲストモノマーに用いた際にも同様のシークエンスを有する高分子が得られたことから、汎用性も兼ね備えたモノマー配列制御法の開発に成功したことが確認された。</p> <p>第四章では、pillared-layer 型 MOF が有する二次元状ナノ空間内で架橋ラジカル重合を行うことにより、単分子程度の厚みをもつビニル高分子の超薄膜体を作製することに成功した。反応は二次元方向のみに規制されるため薄膜体のネットワーク構造は二次元的なトポロジーを有すると考えられる。またこの膜厚は多孔性金属錯体の pillar 配位子の長さを変えることで精密に制御することが可能であることが判明した。</p> <p>第五章では、三次元状細孔を有する多孔性有機ケージを利用した制御ラジカル重合法の開発に取り組んだ。多孔性有機ケージの結晶-アモルファス相転移を利用することでスチレンのラジカル重合反応の ON/OFF 制御が出来ること、さらには多孔性有機ケージがモノマーの極性を認識して重合挙動を変化させることを見出した。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、多孔性金属錯体や有機ケージが有するデザイン性ナノ空間を用いた、ビニルモノマーのラジカル重合制御に関して述べたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

(1) 多孔性金属錯体のナノ空間を反応場とすることで、非ラジカル重合性ブタジエン誘導体の高収率・高分子量ラジカル重合を達成した。また細孔表面に官能基を導入し、反応場を精密に設計することによって、生成高分子の立体規則性制御が可能となることを見出した。

(2) 多孔性金属錯体の一次元ナノ細孔をテンプレートとした、モノマー配列制御ラジカル共重合を実現した。ビニルモノマーをあらかじめホスト錯体の周期骨格上に固定し、配列化した状態で共重合を行うことによって、最終的に XXXY 型配列を有した共重合体の選択的合成に成功した。高分子に対して多孔性金属錯体の周期性を転写した例はこれまでに無く、今後の材料設計および合成のための指針として有用であると考えられる。

(3) 多孔性金属錯体の二次元状ナノ細孔をラジカル架橋重合の反応場とした、ビニル高分子超薄膜体の合成を達成した。薄膜体の厚さはホスト錯体のピラー配位子の長さによって精密に制御されており、また極性が異なる様々なモノマー種に対して単分子程度の膜厚を有する高分子薄膜体を得られた。

(4) ケージ状有機化合物の集積体である、多孔性有機ケージを反応ホストに利用した制御ラジカル重合を実現した。外部刺激に応じて動的に細孔構造を変化させる性質に着目し、ゲストモノマーの導入量や極性に応じたラジカル重合の ON/OFF 制御を達成した。

以上、本論文では、多孔性金属錯体を用いた制御ラジカル重合法を開発し、生成高分子の分子量、立体規則性、モノマー配列、次元性の精密な制御について論じている。また、ゲストに応じて動的に細孔特性を変化させる多孔性有機ケージを用いた、新たな重合制御法を見出している。これらの成果は、今後の重合反応設計に関する基礎的な知見や多孔性材料の新たな可能性を与えるものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成31年2月18日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。